

The 8th to the 22nd lines of the right column on page 4

In the electrolytic polymerization, at least one kind of ion such as; halide ion such as chloride ion and bromide ion, phosphoric acid series ion such as perchlorate ion, tetrafluoroboric acid ion, arsenic acid hexafluoride ion, sulfate ion, nitrate ion, thiocyanate ion, silicate hexafluoride ion, phosphate ion, phenyl phosphate ion and phosphate hexafluoride ion, alkylbenzene sulfonic acid ion such as trifluoroacetate ion, tosylate ion, ethyl benzene sulfonic acid ion, dodecyl benzene sulfonic acid ion, alkyl sulfonic acid ion such as methylsulfonic acid ion, ethyl sulfonic acid ion, polymer ion such as polyacryl acid ion, polyvinyl sulfonic acid ion, polystyrene sulfonic acid ion and a poly(2-acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid) ion is used as dopant.


Paragraph [0050] on page 6

(1) Manufacture of pyrrole series polymeric film or the fiber

0.4g of pyrrole and 1.15g of tetraethylammonium perchlorate are dissolved in propylene carbonate including 1vol % of the water, and it is assumed to be 100ml.

**METHOD FOR HIGH-SENSITIVITY SHRINKAGE ELONGATION OF
PYRROLE POLYMER FILM OR FIBER****Publication number:** JP10306144 (A)**Publication date:** 1998-11-17**Inventor(s):** KUNUGI TOSHIO; OKUZAKI SHUSUKE**Applicant(s):** KUNUGI TOSHIO**Classification:**

- international: *F03G7/00; C08G61/12; C08J5/18; C08J7/00; D01F9/00;
C08J7/00; F03G7/00; C08G61/00; C08J5/18; C08J7/00;
D01F9/00; C08J7/00; (IPC1-7): C08J5/18; C08J7/00; C08G61/12;
D01F9/00; F03G7/00*

- European:**Application number:** JP19970132955 19970508**Priority number(s):** JP19970132955 19970508**Also published as:** JP3102773 (B2)**Abstract of JP 10306144 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for high-sensitivity shrinkage elongation based on a principle different from that in a stimulus-responsive polymer, which method comprises using a pyrrole polymer film or fiber and shrinking elongation the film or fiber in a gas by the adsorption/desorption of water and/or a volatile polar solvent by the surface of the film or fiber. **SOLUTION:** A pyrrole polymer film or fiber comprising at least 50 mol % pyrrole units takes at least one form selected from the group consisting of a flat plate, a ring, a belt, a tube and a cylinder, has a film or fiber thickness or diameter of 1-1,000 μm , contains at least one type of ions and is a uniaxially oriented or biaxially oriented one. The volatile polar solvent used is at least one compound selected among alcohols, ketones, aldehydes, nitriles, ethers, etc.; The method for producing the pyrrole polymer is desirably an electrolytic one comprising applying a constant voltage or a constant current.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-306144

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 8 G 61/12		C 0 8 G 61/12	
D 0 1 F 9/00		D 0 1 F 9/00	Z
F 0 3 G 7/00		F 0 3 G 7/00	D
			Z
// C 0 8 J 5/18	CEZ	C 0 8 J 5/18	CEZ
		審査請求 有	請求項の数11 FD (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-132955

(22) 出願日 平成9年(1997)5月8日

(71) 出願人 595135589

功刀 利夫

山梨県韮崎市神山町北宮地890番地

(72) 発明者 功刀 利夫

山梨県韮崎市神山町北宮地890番地

(72) 発明者 奥崎 秀典

山梨県甲府市天神町17番35号 山梨大学第

11宿舍2号

(74) 代理人 弁理士 渡辺 一雄

(54) 【発明の名称】 ピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法

(57) 【要約】

【課題】 従来の刺激応答性高分子とは異なる原理に基づき、すなわち、数%以下の微小な相対湿度変化によって、空気中で、フィルムまたは繊維を素早くしかも大きく、繰り返し伸長、収縮することができるピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法を提供する。また、本発明は、高感度な湿度センサーとしても機能するピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも50モル%のピロール単位を有するピロール系高分子フィルムまたは繊維を用い、上記フィルムの周囲表面または上記繊維の表面への水および/または揮発性の極性溶媒の吸脱着により、気体中で、上記フィルムまたは繊維を伸縮せしめることを特徴とするピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも50モル%のピロール単位を有するピロール系高分子フィルムまたは繊維を用い、上記フィルムの周囲表面または上記繊維の表面への水および/または揮発性の極性溶媒の吸脱着により、気体中で、上記フィルムまたは繊維を伸縮せしめることを特徴とするピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【請求項2】 ピロール系高分子フィルムまたは繊維が、平状、リング状、ベルト状、チューブ状および円柱状からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1記載のピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【請求項3】 ピロール系高分子フィルムまたは繊維が、厚さまたは直径1~1000 μ mの範囲であることを特徴とする請求項1または請求項2記載のピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【請求項4】 ピロール系高分子フィルムまたは繊維が、厚さまたは直径10~100 μ mの範囲であることを特徴とする請求項3記載のピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【請求項5】 ピロール系高分子フィルムまたは繊維が、少なくとも一種のイオンを包含することを特徴とする請求項1または請求項2記載のピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【請求項6】 ピロール系高分子フィルムまたは繊維が、一軸延伸または二軸延伸されたフィルムまたは繊維であることを特徴とする請求項1または請求項2記載のピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【請求項7】 揮発性の極性溶媒が、アルコール類、ケトン類、アルデヒド類、ニトリル類、エーテル類、ジメチルホルムアミド類、モノハロゲン化アルキル類からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項1記載のピロール系フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【請求項8】 気体中で、少なくとも50モル%のピロール単位を有するピロール系高分子フィルムまたは繊維の表面と、水および/または揮発性の極性溶媒とを、近接および/または隔離して、上記フィルム表面への上記水および/または揮発性の極性溶媒の吸脱着を駆動力として、上記フィルムまたは繊維の伸長、収縮を繰り返し生ぜしめることを特徴とする請求項1記載のピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【請求項9】 気体中で、少なくとも50モル%のピロール単位を有する平状、リング状、ベルト状、チューブ状または円柱状のピロール系高分子フィルムまたは繊維の表面と、水および/または揮発性の極性溶媒とを、接近させて、上記フィルムまたは繊維表面への上記水および/または揮発性の極性溶媒の吸脱着を駆動力と

して、上記フィルムまたは繊維に応力を発生せしめることを特徴とする請求項1記載のピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【請求項10】 水が、純水、無機塩水溶液、有機物を溶解した水溶液、酸水溶液、およびアルカリ水溶液の群から選ばれる少なくとも一種から供給されることを特徴とする請求項1、請求項8または請求項9記載のピロール系フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【請求項11】 揮発性の極性溶媒が、純粋な極性溶媒、極性溶媒と水との混合溶媒、極性溶媒と他の非極性溶媒との混合溶媒、および極性溶媒に他の物質を溶解した溶液の群から選ばれる少なくとも一種から供給されることを特徴とする請求項1、請求項8または請求項9記載のピロール系フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術の分野】本発明は、気体中で、フィルムまたは繊維表面での低分子化合物の吸脱着、特に水または有機極性溶媒などの低分子化合物の吸脱着を駆動力として、ピロール系高分子フィルムまたは繊維に伸長、収縮等の変形を引き起こさせるピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来検討されてきた代表的な刺激応答性高分子として、高分子ゲル、導電性高分子等がある。

【0003】高分子ゲルは、温度、pH、イオン、溶媒、電場、光等の刺激に応じて収縮、膨潤することが知られている。これを利用して化学エネルギーを力学エネルギーに変換し、機械や筋肉のように仕事をさせる系を「ケモメカニカルシステム」あるいは「ケモメカニカル反応」という(Y. Osada, "Progress in Polymer Science, Stimuli-Responsive Polymer Gels and Their Application to Chemomechanical Systems", Pergamon Press(1992))。

【0004】Katchalskyらは、架橋したコラーゲンゲル繊維を用い、濃度の異なる塩水溶液中における結晶化-融解の相転移を駆動源とした「ロータリー式メカノケミカルエンジン」を試作している(I. Z. Steinberg, A. Oplatka and A. Katchalsky, Nature, 210, 568 (1966))。この装置でコラーゲン繊維(長さ270cm、質量350g)は60%収縮し、約30mWの出力を示すことがわかっている。

【0005】Kuhnらは、ポリビニルアルコールとポリアクリル酸の薄膜を交互に積層し熱で接着した複合ゲル薄膜を作製している(W. Kuhn, B. Hargitay, A. Katchalsky and H. Eisenberg, Nature, 165, 514 (1950))。これをpHの異なる水溶液に浸漬することにより繰り返し膨潤、収縮し、30~50g/mm²の収縮応力を発生することがわかっている(W. Kuhn et al., Elementary Mechanochemical Processes, edited by A. Wasserman

n, p.1, Pergamon Press, Oxford(1960))。

【0006】本発明者らは、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)ゲルが、界面活性剤水溶液中で、収縮する現象を見出し、この原理を利用し、毎分約25cmの速度で歩く「人工尺取り虫」の作製に成功している(Y. Osada, H. Okuzaki and H. Hori, Nature, 355, 242 (1992))。ここで、ゲル変形の駆動力は界面活性剤とゲルが分子集合体を形成するときの自由エネルギー変化であり、電気刺激は界面活性剤の泳動方向と分子集合反応の平衡の両方を制御しており、動電現象で説明できることがわかっている。

【0007】導電性高分子は、電気化学的なドーピングにより膨潤、収縮することから、アクチュエーターへの応用が検討されている。例えば、Schlenoffらは、代表的な導電性高分子の一つであるポリアニリンのキャストフィルムを作製し、プロトン化・脱プロトン化によるフィルムの伸縮挙動を観察している(T. E. Herod and J. B. Schlenoff, Chem. Mater., 5, 951(1993))。膜厚50~200 μ mのフィルムを1N塩酸水溶液に浸漬することにより、20分で約7%伸長することがわかっている。

【0008】これら従来公知の技術においては、高分子ゲルおよび導電性高分子は、その全てが溶液中または膨潤状態でのみ使用可能なものであった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記した従来の技術は、以下に示すいくつかの本質的な問題点が未だ十分には解決されていない。

- (1) 湿式であるため応用が限定される。
- (2) 変位または伸長・収縮速度が小さい。
- (3) エネルギー変換効率が低い。
- (4) 低感度である。
- (5) 使用する材料が軟らかく脆弱である。
- (6) 動作の再現性、信頼性が低い。

【0010】本発明は、このような従来の刺激応答性高分子のもつ本質的な問題点を解決する目的でなされたものである。すなわち、本発明の一つの目的は、従来の刺激応答性高分子とは異なる原理に基づき、すなわち、数%以下の微小な相対湿度変化によって、空気中などの気体中(乾式)で、素早くしかも大きく、繰り返し伸長、収縮することができるピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法を提供することにある。

【0011】本発明の他の目的は、約1000g/mm²の収縮応力を発生させることができるピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、非常に高感度な湿度センサーとしても機能しうるピロール系高分子フィルム又は繊維の高感度伸縮方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前述の課

題について鋭意研究をしていたところ、従来の刺激応答性高分子とは異なる原理で、すなわち、数%以下の微小な相対湿度変化によって、空気中などの気体中(乾式)で、ピロール系高分子フィルムまたは繊維を素早くしかも大きく、繰り返し伸長、収縮するなど、従来にない極めて特異な現象を見出した。そして、本発明者らは、さらに、この発見に基づき研究を重ねた結果、本発明に到達したものである。

【0013】すなわち、本発明の構成は、以下に示すとおりである。

(1) 少なくとも50モル%のピロール単位を有するピロール系高分子フィルムまたは繊維を用い、上記フィルムの周囲表面または上記繊維の表面への水および/または揮発性の極性溶媒の吸脱着により、気体中で、上記フィルムまたは繊維を伸縮せしめることを特徴とするピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【0014】(2) ピロール系高分子フィルムまたは繊維が、平状、リング状、ベルト状、チューブラー状および円柱状からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする前記第1項記載のピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【0015】(3) ピロール系高分子フィルムまたは繊維が、厚さまたは直径1~1000 μ mの範囲であることを特徴とする前記第1項または前記第2項記載のピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【0016】(4) ピロール系高分子フィルムまたは繊維が、厚さまたは直径10~100 μ mの範囲であることを特徴とする前記第3項記載のピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【0017】(5) ピロール系高分子フィルムまたは繊維が、少なくとも一種のイオンを包含することを特徴とする前記第1項または前記第2項記載のピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【0018】(6) ピロール系高分子フィルムまたは繊維が、一軸延伸または二軸延伸されたフィルムまたは繊維であることを特徴とする前記第1項または前記第2項記載のピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【0019】(7) 揮発性の極性溶媒が、アルコール類、ケトン類、アルデヒド類、ニトリル類、エーテル類、ジメチルホルムアミド類、モノハロゲン化アルキル類からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする前記第1項記載のピロール系フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【0020】(8) 気体中で、少なくとも50モル%のピロール単位を有するピロール系高分子フィルムまたは繊維の表面と、水および/または揮発性の極性溶媒とを、近接および/または隔離して、上記フィルム表面への上記水および/または揮発性の極性溶媒の吸脱着を駆動力として、上記フィルムまたは繊維の伸長、収縮を繰

り返し生ぜしめることを特徴とする前記第1項記載のピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【0021】(9) 気体中で、少なくとも50モル%のピロール単位を有する平状、リング状、ベルト状、チューブラー状または円柱状のピロール系高分子フィルムまたは繊維の表面と、水および/または揮発性の極性溶媒とを、接近させて、上記フィルムまたは繊維表面への上記水および/または揮発性の極性溶媒の吸脱着を駆動力として、上記フィルムまたは繊維に応力を発生せしめることを特徴とする前記第1項記載のピロール系高分子フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【0022】(10) 水が、純水、無機塩水溶液、有機物を溶解した水溶液、酸水溶液、およびアルカリ水溶液の群から選ばれる少なくとも一種から供給されることを特徴とする前記第1項、前記第8項または前記第9項記載のピロール系フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【0023】(11) 揮発性の極性溶媒が、純粋な極性溶媒、極性溶媒と水との混合溶媒、極性溶媒と他の非極性溶媒との混合溶媒、および極性溶媒に他の物質を溶解した溶液の群から選ばれる少なくとも一種から供給されることを特徴とする前記第1項、前記第8項または前記第9項記載のピロール系フィルムまたは繊維の高感度伸縮方法。

【0024】以下本発明を構成する各要件について説明する。本発明で伸縮とは、高分子フィルムまたは繊維が元の状態から伸長したり収縮することをいう。

【0025】また、本発明で気体中とは、従来のゲルや導電性高分子フィルムが溶液中または膨潤状態で作動するのに対するものであり、本発明では、従来不可能であった乾式(気体中)で高分子フィルムまたは繊維の伸縮が行われる。本発明では、特に好ましいのは空気中である。

【0026】本発明に使用しうる高分子フィルムまたは繊維は、少なくともピロール単位を分子鎖中に50モル%有するピロール系高分子フィルムまたは繊維である。すなわち、本発明のピロール系高分子は、モノマーとして、ピロールの他、3-メチルピロール、3-エチルピロール、3-ドデシルピロール等の3-アルキルピロール、3,4-ジメチルピロール、3-メチル-4-ドデシルピロール等の3,4-ジアルキルピロール、N-メチルピロール、N-ドデシルピロール等のN-アルキルピロール、N-メチル-3-メチルピロール、N-エチル-3-ドデシルピロール等のN-アルキル-3-アルキルピロール、3-カルボキシピロールを重合して作製されたピロール系高分子、あるいは、これらのモノマーと他のモノマーとを重合して作製された共重合体であって、しかもこれらの共重合体中、少なくとも50モル%がピロール単位を有するピロール系高分子が用いられる。

【0027】これらのピロール系高分子の重合方法としては、ヨウ素あるいは鉄イオン等の金属イオンを触媒とする化学的酸化重合、あるいは定電圧または定電流を印加する電解重合のどちらの方法も用いることが可能である。好ましくは電解重合による方法である。また、本発明のピロール系高分子フィルムまたは繊維は、重合と同時に作製することもできる。

【0028】電解重合においては、塩化物イオン、臭化物イオン等のハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロ硼酸イオン、六フッ化ヒ酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、チオシアン酸イオン、六フッ化ケイ酸イオン、リン酸イオン、フェニルリン酸イオン、六フッ化リン酸イオン等のリン酸系イオン、トリフルオロ酢酸イオン、トシレートイオン、エチルベンゼンスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン等のアルキルベンゼンスルホン酸イオン、メチルスルホン酸イオン、エチルスルホン酸イオン等のアルキルスルホン酸イオン、ポリアクリル酸イオン、ポリビニルスルホン酸イオン、ポリスチレンスルホン酸イオン、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)イオン等の高分子イオンのうち、少なくとも一種のイオンがドーパントとして使用される。

【0029】本発明に使用するピロール系高分子フィルムまたは繊維(以下、原フィルムまたは原繊維とよぶことがある。)は、柔軟性と適当な力学強度を損なわない限り、原フィルムまたは原繊維の長さ、幅、厚さまたは直径については特に制限はなく、大面積の原フィルムまたは原繊維も用いることも可能であるが、本発明の効果を有効に発揮するためには、原フィルムまたは原繊維が繰返し伸縮可能であること、すなわち柔軟であることが好適である。このため、原フィルムの厚さまたは原繊維の直径は、一般には1~1000 μm の範囲、好ましくは10~100 μm の範囲のものが用いられる。

【0030】また、原フィルムまたは原繊維は、公知の延伸方法によって一軸延伸または二軸延伸されたフィルムまたは繊維であることが好ましい。このような公知の延伸方法としては、熱延伸法、ゾーン延伸法、膨潤延伸法等の延伸方法がいずれも採用できる。原フィルムまたは原繊維は、このような延伸による高分子鎖の配向、緊張化により、ヤング率、切断強度等の力学的性質、熱安定性、電導度等の性能を向上させることができる。

【0031】また、原フィルムまたは原繊維は、平状、リング状、ベルト状、チューブラー状、または円柱状等の形状で用いることができる。また、これらの形状を組み合わせて用いることができる。

【0032】原フィルムまたは原繊維の表面に刺激を加え、低分子の吸脱着により、原フィルムまたは原繊維を伸縮させることのできる低分子化合物として、本発明では、特定の溶媒(極性液体)、すなわち水および揮発性の極性溶媒が用いられる。

び／または並列に配置することにより、より大きな伸びや応力を取り出すことも可能であり、人工筋肉等広い分野で利用できる。

【0048】

【実施例】以下に、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0049】なお、各実施例で用いたピロール系高分子フィルムまたは繊維は、以下の(1)および(2)に示す方法によって得られたものである。また、実施例中、伸縮挙動の測定結果等の各測定結果は、以下の(2)および(3)～(8)に示す方法によって得られたものである。

【0050】(1) ピロール系高分子フィルムまたは繊維の作製

ピロール0.4gおよび過塩素酸テトラエチルアンモニウム1.15gを、1vol%の水を含む炭酸プロピレンに溶かして100mlとした。

【0051】正極に白金板(長さ50mm、幅20mm、厚さ0.1mm)、負極にアルミ箔(長さ200mm、幅50mm、厚さ0.01mm)を用いた図2に示すような電解重合セルに、上記溶液を入れた。なお、図2において、5は低温恒温槽、6はポテンシオスタット、7は温度制御装置、8は電解重合セル、9はアルミ箔、10は白金板、11は投げ込みクーラー、および12は冷媒(エタノール)を示す。

【0052】電解重合セルを低温恒温槽中に30分放置後、ポテンシオスタットから一定電流1.25mA(電流密度 $0.125\text{mA}/\text{cm}^2$)を12時間印加し、電解重合を行った。重合温度は -20°C であった。

【0053】得られた深緑色のポリピロールフィルムを白金板上から剥がし、炭酸プロピレン中で約1時間洗浄した。さらに、フィルムを1日真空乾燥し、これを試料(原フィルム)として用いた。乾燥後のポリピロールフィルムの寸法は、長さ50mm、幅20mm、厚さ約 $30\mu\text{m}$ で、このフィルムは電導度 $102\text{S}/\text{cm}$ 、ヤング率 0.61GPa 、切断強度 33.7MPa および切断伸び 25.9% の物性を有していた。

【0054】(2) ピロール系高分子フィルムまたは繊維の延伸と引張試験

ポリピロールフィルムまたは繊維の延伸は、通常の引張試験機(Tensilon II、オリエンテック株式会社)を用い、室温において $10\%/min$ の歪速度で 25% 延伸した。

【0055】延伸フィルムまたは繊維、および未延伸フィルムまたは繊維の引張試験も同じ装置と条件下で行った。ヤング率、切断強度、切断伸びは、応力-歪曲線より算出した。

【0056】(3) 伸縮挙動の測定

厚さまたは直径約 $30\mu\text{m}$ のポリピロールフィルムまた

は繊維を長さ40mm、幅5mmに切り出す。図1に示すように、フィルムまたは繊維の上端2.5mmをてこの一端に固定し、下端を装置に固定した。てこの他端の位置変化を分解能 $50\mu\text{m}$ のレーザー変位計(LB-300、株式会社キーエンス)で測定する。測定データをアンプユニット(LB-1200、株式会社キーエンス)で増幅し、パーソナルコンピュータに読み込む。なお、図1において、1はフィルムまたは繊維、2はてこ、3は支点、4はレーザー変位計を示す。

【0057】(4) 温度および相対湿度の測定
フィルム近傍の温度および相対湿度の変化をデジタル温湿計(MC-P、日本パナメトリクス株式会社)で測定し、データをパーソナルコンピュータに読み込む。

【0058】(5) 応力の測定

フィルムの上端に高感度歪計(TI-550-430(最大荷重550g)、オリエンテック株式会社)を取付け、フィルム面または繊維軸方向に発生する応力を測定する。高感度歪計からの出力電圧をアンプユニット(AR-6000、オリエンテック株式会社)で増幅し、パーソナルコンピュータに読み込む。

【0059】(6) 吸着重量の測定

本発明の伸縮現象の機構をさらに検討するため、水晶振動子を用いたマイクロバランス法により直接、吸着重量を測定した。水晶振動子(9MHz、若林製作所)の電極上に原フィルムを30分電解重合する。原フィルム上への平衡吸着重量を図3に示すような装置で測定した。図3において13は原フィルムで被覆した水晶振動子、14は発振器、15は周波数カウンター、16はパーソナルコンピュータを示す。単位面積あたりの吸着重量変化($\Delta m(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$)は、水晶振動子の周波数変化から次式により算出した(J. Hlavay and G. G. Guilbault, "Applications of the Piezoelectric Crystal Detector in Analytical Chemistry", 49(13), 1890(1977))。

$$\Delta m = -\Delta F / (2.3 \times F^2)$$

なお、 ΔF は水晶振動子の周波数変化(Hz)、 F は水晶振動子の固有周波数(9MHz)を示している。

【0060】(7) 吸着率の算出

吸着率は吸着重量から次式により算出した。

$$\text{吸着率}(\%) = \text{吸着重量}(\mu\text{g}/\text{cm}^2) / \text{ポリピロールの乾燥重量}(\mu\text{g}/\text{cm}^2) \times 100$$

【0061】(8) 線膨張率の算出

線膨張率は原フィルムまたは原繊維の伸縮から次式により算出した。

$$\text{線膨張率} = \text{伸び変化}(\%) / \text{相対湿度変化}(\%)$$

【0062】

【実施例1】原フィルムまたは原繊維として、前述の「(1)ピロール系高分子フィルムまたは繊維の作製」の項で述べた過塩素酸イオンをドーパントとするポリピロールフィルムを用いた。また、装置として、図1に示

【0033】揮発性の極性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド類、アセトニトリル、スクシノニトリル等のニトリル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、N、N-ジメチルホルムアミド等のホルムアミド類、ヨードメタン等のモノハロゲン化アルキル類、等を挙げることができる。

【0034】本発明では、前記の水は、純水および各種水溶液、すなわち、食塩水等の無機塩水溶液、砂糖等の有機物を溶解した水溶液、希硫酸やアンモニア水等の酸水溶液およびアルカリ水溶液等の各種水溶液、から供給される。

【0035】これらの純水および各種水溶液を用いて、原フィルムまたは原繊維の表面に刺激を加えると、原フィルムまたは原繊維は素早く伸長する現象を示す。また、刺激を遠ざけると、原フィルムまたは原繊維は素早く元の長さに収縮する。

【0036】また、本発明では、前記の揮発性の極性溶媒は、純粋な極性溶媒並びに極性溶媒を含む各種溶媒および溶液、すなわち、極性溶媒と水との混合溶媒、極性溶媒と他の溶媒との混合溶媒、および極性溶媒に他の物質を溶解した溶液等の極性溶媒を含む各種溶媒および溶液、から供給される。

【0037】これらの純粋な極性溶媒並びに極性溶媒を含む各種溶媒および溶液を用いて、原フィルムまたは原繊維の表面に刺激を加えると、水の場合とは全く逆に、原フィルムまたは原繊維は収縮する現象を示す。また、刺激を遠ざけると、原フィルムまたは原繊維は素早く元の長さに伸長する。

【0038】水および揮発性の極性溶媒によって引き起こされる原フィルムまたは原繊維の伸縮挙動は、原フィルムまたは原繊維の表面に刺激を加える低分子化合物の化学構造やサイズ、極性、親水・疎水性、揮発性等の諸性質によって、それぞれ異なっている。本発明において、特に素早いフィルムまたは繊維の伸縮が観察されたのは、水並びにN、N-ジメチルホルムアミド等のホルムアミド類およびヨードメタン等のモノハロゲン化アルキル類の有機極性溶媒であった。

【0039】これに対して、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等のアルカン類、エチレン、ヘキセン等のアルケン類、アセチレン等のアルキン類、四塩化炭素、クロロホルム等、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、炭酸プロピレン、等の低分子化合物を用いる場合には、原フィルムまたは原繊維の表面にいくら刺激を加えても、原フィルムまたは原繊維はほとんど応答を示すことはない。

【0040】本発明における原フィルムまたは原繊維のこのような変形挙動のメカニズムは、ファン・デル・ワ

ールス力程度の弱い物理吸着に基づくことを実験的に示している。例えば、原フィルムまたは原繊維に水分を接近させると原フィルムまたは原繊維は伸長するが、これは、水分の接近による微小な相対湿度変化によって、水分がフィルムまたは繊維表面に吸着し、膨張するためと考えられる。

【0041】また、本発明における水および揮発性の極性溶媒の導入方法については、必ずしも限定されるものではない。本発明の原理思想から外れない限り、例えば、空気中で脱脂綿を用いる方法、毛细管現象や超音波を利用した拡散や、窒素、酸素、アルゴン等のガスをキャリアとした噴霧でも構わない。

【0042】また、本発明では、刺激を加える領域や数についても、必ずしも限定されるものではない。このように、本発明においては、ピロール系高分子フィルムまたは繊維の形状、大きさ、厚み、直径等、水および揮発性の極性溶媒の種類、数、量等、水および揮発性の極性溶媒によって刺激を加える領域の大きさ、数等を、適宜選択することができる。

【0043】

【発明の実施の形態】本発明における低分子の吸脱着による原フィルムまたは原繊維の伸縮は、図1に示した極めて簡単な実験装置で実施することができる。

【0044】図1において、原フィルムまたは原繊維は、長さ40mm、幅5mm、厚さまたは直径約30 μ mで、上端2.5mmがてこの一端に、下端2.5mmが装置に固定されている。したがって、フィルムまたは繊維の駆動部分は、その固定箇所を差し引いた部分である。その質量は5mgである。図1では、この原理で原フィルムまたは原繊維の伸縮を拡大して、レーザー変位計で測定できるようになっている。

【0045】図1に示す装置では原フィルムまたは原繊維の上端はこの一端に固定されているが、これを高感度歪計に連結することにより原フィルムまたは原繊維の伸縮を応力の変化として検出することもできる。また、図1に示す装置では原フィルムまたは原繊維を縦に固定しているが、本発明の原理思想に変化をきたさない限り横型でも実施することができる。

【0046】本発明は、高い感度と動作の再現性を要求する分野、例えば分子の吸脱着とフィルムまたは繊維の伸縮との関係を利用したセンサー、フィルムまたは繊維の可逆的な伸縮を利用して水蒸気や他のガスについてその流量や方向を制御する人工弁、ケミカルバルブ、フィルムまたは繊維が導電性であることを利用して電気回路に組み込み、電流の流れを制御するスイッチ等の電子工学素子、直接フィルムまたは繊維の伸縮を利用して仕事をさせる化学-力学エネルギー変換材料（ケモメカニカル材料）やアクチュエーター等幅広く産業上の分野で利用できる。

【0047】また、原フィルムまたは原繊維を直列およ

す装置を用いた。

【0063】図1中で、周囲の相対湿度を徐々に低下させていったときのフィルムの伸縮挙動を測定した。また、温度は一定(25℃)とし、相対湿度50%における長さを基準とした。得られた結果を図4に示す。

【0064】原フィルムは周囲の相対湿度の増加とともに伸長し、相対湿度80%において約1%の伸びを示した。相対湿度を徐々に低下させていくと、原フィルムは幅広い相対湿度範囲でほぼ直線的に収縮し、その勾配より算出した線膨張率は 4.11×10^{-2} であった。また、これが繰り返し何度でも再現できることが確認された。

【0065】

【比較例1】原フィルムの代わりにナイロン6フィルム(長さ40mm、幅5mm、厚さ60 μ m)を用いた以外は実施例1と同様の方法でフィルムの伸縮挙動を測定した。得られた結果を図5に示す。

【0066】相対湿度の低下とともにナイロン6フィルムは収縮したが、その挙動は複雑で、伸び-相対湿度曲線は緩やかなS字カーブを示した。伸びがほぼ直線的に変化していると見られる。相対湿度約30%から80%における線膨張率は 1.7×10^{-2} であった。これは実施例1で得られた値の半分以下である。

【0067】

【比較例2】原フィルムの代わりに毛髪(長さ40mm、直径68 μ m)を用いた以外は、実施例1と同様の方法で毛髪の伸縮挙動を測定した。得られた結果を図6に示す。

【0068】相対湿度の低下とともに毛髪は収縮し、線膨張率は 1.1×10^{-2} であった。これは実施例1で得られた値の約4分の1である。

【0069】

【比較例3】原フィルムの代わりにセルロースフィルム(長さ40mm、幅5mm、厚さ25 μ m)を用いた以外は実施例1と同様の方法でセルロースフィルムの伸縮挙動を測定した。得られた結果を図7に示す。

【0070】相対湿度の低下とともにフィルムは収縮し、線膨張率は 0.66×10^{-2} であった。これは実施例1で得られた値の約6分の1である。実施例1、比較

例1、比較例2および比較例3で得られた結果から、原フィルムの線膨張率が市販の吸湿性高分子フィルムあるいは毛髪に比べ、2~6倍大きく、極めて高感度であることがわかる。

【0071】

【実施例2】図1に示す装置を用い、高感度歪計を原フィルムの上端に取付け、実施例1と同じ方法で周囲の相対湿度を変化させたときのフィルム面に平行方向に発生する応力を測定した。得られた結果を図8に示す。

【0072】相対湿度を低下させると原フィルムは収縮しようとするために応力(収縮応力)を発生する。相対湿度を80%から20%に変化させたとき、原フィルムは約1000g/mm²の応力を発生させることができた。これは従来技術のゲルに比べて20~30倍大きな発生応力であり、原フィルム重量5mgの実に3000倍以上であった。

【0073】

【実施例3】本発明の伸縮現象についてさらに検討するため、図3に示す装置を用い、実施例1と同じ方法で周囲の相対湿度を変化させたときの原フィルムへの水分子の吸着率を測定した。得られた結果を図9に示す。

【0074】原フィルムへの水分子の吸着率は、相対湿度の低下とともにほぼ直線的に減少し、相対湿度90%において吸着率は約8.7%であった。一般に高分子ゲルの含水率は90%以上であることから、本発明に係るフィルムは従来技術のゲルに比べて10倍以下の少ない吸着率で感度良く伸縮可能である。すなわち、10倍以上高感度であることがわかる。

【0075】このような本発明の優れた特徴は、フィルム伸縮のメカニズムがファン・デル・ワールス力程度の弱い物理吸着に基づくことを実験的に示している。

【0076】

【実施例4】蒸留水の代わりにさまざまな有機、無機化合物やその溶液を浸した脱脂綿を用いた以外は実施例1と同様の方法で原フィルムの伸縮を観察した。得られた観察結果を表1に示す。

【0077】

【表1】

応答性	化 合 物
伸 長	蒸留水、有機および無機塩水溶液
収 縮	アルコール類、ケトン類、ニトリル類、 アルデヒド類、ホルムアミド類、エーテル類、 モノハロゲン化アルキル等の極性溶媒
ほとんど応 答しない	アルカン等の非極性溶媒、 芳香族炭化水素、不揮発性溶媒

【0078】砂糖水等の有機物を溶解した水溶液および食塩水等の無機塩水溶液を用いたとき、原フィルムは伸長した。

【0079】これに対し、有機極性溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド類、N、N-ジメチルホルムアミド等のホルムアミド類、アセトニトリル、スクシノニトリル等のニトリル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ヨードメタン等のモノハロゲン化アルキル類等を使用したときは、水、有機物を溶解した水溶液および無機塩水溶液を使用したときは逆に、収縮した。

【0080】一方、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等のアルカン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、炭酸プロピレン、ジメチルスルホキシド、四塩化炭素等を用いたときは、原フィルムは応答しなかった。

【0081】この実施例の特徴は、空気中において非接触で高分子の伸縮を制御できることにあり、従来の溶液中または膨潤状態で作動するゲルや導電性高分子フィルムでは不可能だった技術である。

【0082】

【発明の効果】

(1) 本発明では、数%以下の微小な相対湿度変化によって、空気中で、フィルムまたは繊維を繰り返し、大きくしかも素早く伸長、収縮させることができる。これに対し、従来公知の全ての高分子ゲルおよび導電性高分子は溶液中または膨潤状態でのみ使用可能である。

【0083】(2) 本発明では、重合したフィルムまたは繊維をそのまま用いることができるので極めて単純かつ実用的である。

(3) 本発明では、フィルムまたは繊維の伸長、収縮が大きい。本発明の実施例によれば、線膨張率は市販のナ

イロン6フィルムやセルロースフィルムあるいは毛髪に比べ2～6倍大きかった。また、本発明のフィルムはゲルに比べ10分の1以下の水分子の吸着率で繰り返し、敏感に伸縮応答することから、非常に高感度な湿度センサーとしても機能しうる。

【0084】(4) 本発明の実施例によれば、ゲルに比べ20～30倍大きな応力を発生させることができた。これはフィルム自重の約30000倍以上の大きな応力である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る高分子フィルムまたは繊維の伸長、収縮の測定および応力の測定に用いた装置の説明図である。

【図2】本発明に係る高分子フィルムまたは繊維の作製に用いた電解重合装置の概略図である。

【図3】本発明に係る高分子フィルムまたは繊維への水分子の吸着率測定に用いた装置の説明図である。

【図4】図1で相対湿度を変化させたときの原フィルムの伸縮挙動を示すグラフである。

【図5】図1で相対湿度を変化させたときのナイロン6フィルムの伸縮挙動を示すグラフである。

【図6】図1で相対湿度を変化させたときの毛髪の伸縮挙動を示すグラフである。

【図7】図1で相対湿度を変化させたときのセルロースフィルムの伸縮挙動を示すグラフである。

【図8】図1で相対湿度を変化させたときの原フィルム面に平行方向に発生する応力を測定したグラフである。

【図9】図3で相対湿度を変化させたときの原フィルムへの水分子の吸着率を測定したグラフである。

【符号の説明】

- 1 フィルムまたは繊維
- 2 てこ
- 3 支点
- 4 レーザー変位計

(9)

特開平10-306144

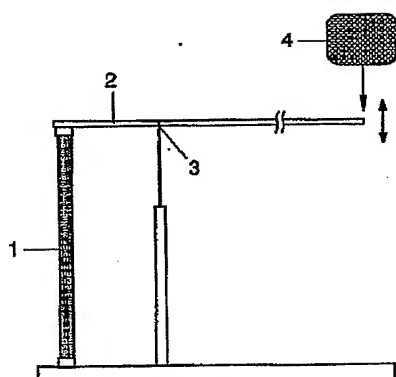
15

16

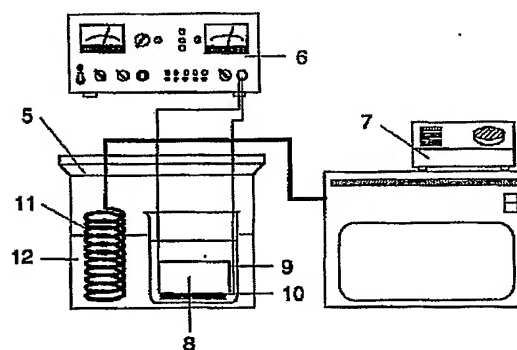
- 5 低温恒温槽
- 6 ポテンシostat
- 7 温度制御装置
- 8 電解重合セル
- 9 アルミ箔
- 10 白金板

- * 11 投げ込みクーラー
- 12 冷媒
- 13 原フィルムで被覆した水晶振動子
- 14 発振器
- 15 周波数カウンター
- * 16 パーソナルコンピュータ

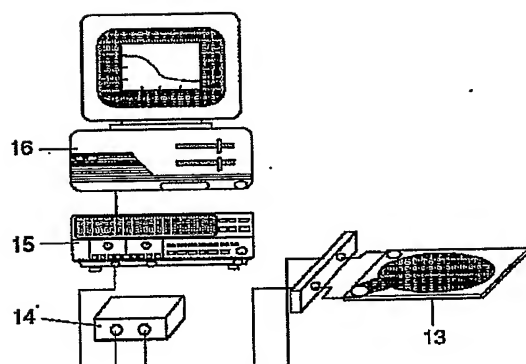
【図1】



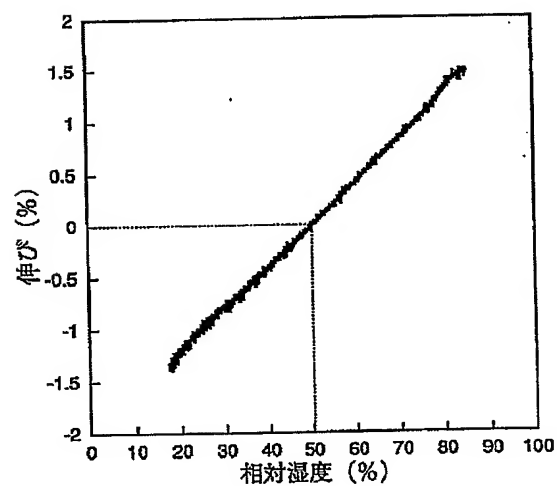
【図2】



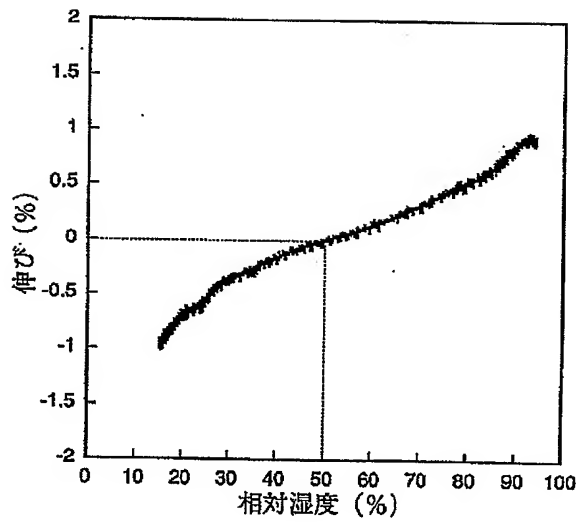
【図3】



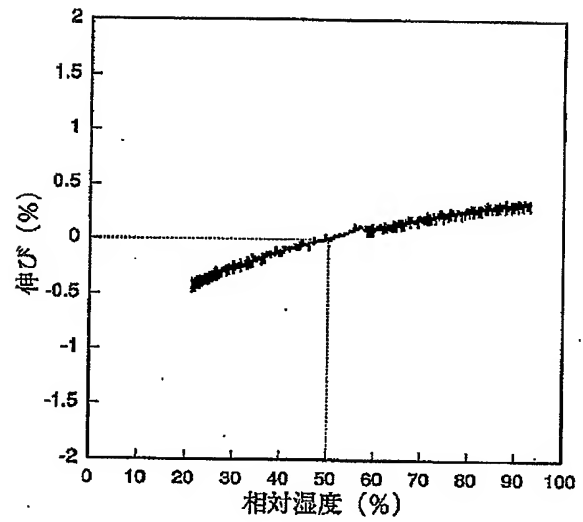
【図4】



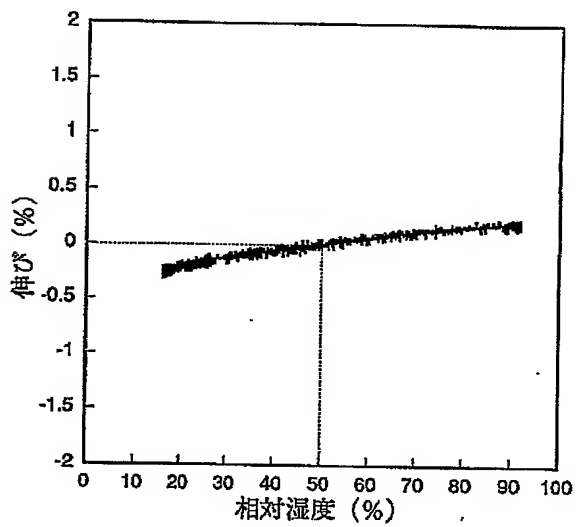
【図5】



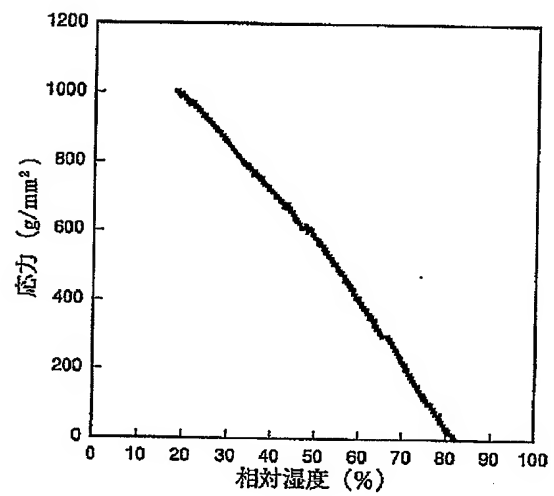
【図6】



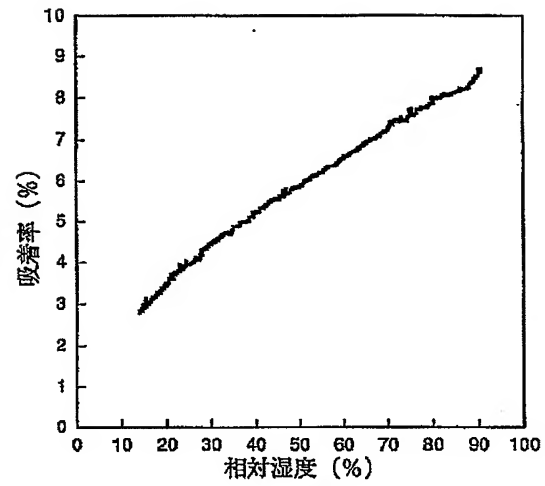
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
C 0 8 J 7/00

識別記号

F I
C 0 8 J 7/00

Z